بسم الله الرحمن الرحيم

دانشکده مهندسی

گروه مهندسی شیمی

استخراج روغن هسته انار با استفاده از سیال فوق بحرانی دی اکسید کربن

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی (صنایع غذایی)

سیدتقی میرمحمدی

استاد راهنما

دکتر جواد سرگلزایی

آبان ۱۳۹۰

دانشکده مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی (صنایع غذایی) آقای سید تقی میرمحمدی

تحت عنوان:

استخراج روغن هسته انار با استفاده از سیال فوق بحرانی دی اکسید کربن

در تاریخ۱۳۹۰/۰۸/۱۴ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

۱-استاد راهنمای پایان نامه	دکتر جواد سر گلزایی
۲-استاد داور خارجی	دکتر محمد حسین حداد خداپرست
۳-استاد داور داخلی و نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر سعید زینالی هریس

مدیر گروه مهندسی شیمی **دکتر مهدی پورافشاری چنار**

سپاسگزاری

الهی چگونه بگویم که شناختمت که نشناختمت و چگونه بگویم که نشناختمت که شناختمت'

خداوند را سپاس می گویم که به من فرصت داد تا عمر خود را در راه تحصیل علم و دانش سپری کنم و همواره استادانی دلسوز و فرزانه بر سر راهم قرار داد تا در این راه دراز و بی پایان علم جویی، راهنمای راهم و تسکین آتش سیری ناپذیرم باشند. به امید آنکه به یاد خورشید تابان راهم، شمع کوچکی بر سر راه تشنگان دیگر باشم.

به مصداق «من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق » بسی شایسته است از استاد فرهیخته و فرزانه جناب آقای دکتر جواد سرگلزائی که با کرامتی چون خورشید، سرزمین دل را روشنی بخشیدند و گلشن سرای علم و دانش را با راهنمایی های کار ساز و سازنده بارور ساختند؛ تقدیر و تشکر نمایم. (و یزکیهم و یعلمهم الکتاب و الحکمه)

همچنین از مساعدت های دوستان و همکلاسیها که در طول نگارش پایان نامه مایه دلگرمی من بودند به ویژه: امین احمدی ،وحید محمودی ، ثامر اسعدی ، مهدی شنبدی و امین حسین پور کمال تشکر وقدردانی را دارم.

اینجانب **سید تقی میرمحمدی** فارغ التحصیل دوره کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، نویسنده پایان نامه: **استخراج روغن هسته انار با استفاده از سیال فوق بحرانی دی اکسید کربن** تحت راهنمایی **آقای دکتر سرگلزایی** متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه فردوسی مشهد می باشد و مقالات مستخرج با نام دانشگاه فردوسی مشهد و یا Ferdowsi University of Mashhad به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در بدست آوردن نتایج اصلی پایان نامه تاثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از رساله رعایت شده است.
- در کلیه مراحل این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت های آنها) استفاده شده ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه انجام مراحل این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است، اصل رازداری و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

مالکیت نتایج و حق نشر

- **کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه فردوسی مشهد می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر گردد.**
- **استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.**

تاریخ **امضای دانشجو**

تقدیم به :

مولای

مهربا نم

حضرت علی بن موسی الرضا (ع)

که عنایت بی کرانش همواره زندگی ام را تجلی بخشیده است.

وتقدیم به آنان که اگر

خدا

نبودند

پدر و مادر

بودند

که وجودشان برایم همه مهر است و وجودم برایشان همه رنج توانشان رفت تا به توانایی رسم و مویشان به سپیدی گرفت تا رویم سپید ماند.

به امید فردایی بهتر برای علم و دانش

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فهرست مطالب.....هشت

چکیده.....۱

فصل اول: استخراج با سیال فوق بحرانی.....۲

۱-۱ مقدمه.....۲

۱-۲ تعریف سیال فوق بحرانی.....۳

۱-۳ خصوصیات سیال فوق بحرانی و مقایسه آن با گاز و مایع.....۴

۱-۴ سیالات استفاده شده در استخراج با سیال فوق بحرانی.....۵

۱-۵ خصوصیات یک سیال ایده آل.....۵

۱-۶ انتخاب حلال و مشخصات آن در استخراج با سیال فوق بحرانی.....۶

۱-۷ حلالیت برخی از ترکیبات گیاهی در دی اکسیدکربن فوق بحرانی.....۶

۱-۸ مراحل استخراج یک گونه به کمک سیال فوق بحرانی.....۸

۱-۹ روش عملیاتی سیال فوق بحرانی.....۸

۱-۱۰ ویژگی های فیزیکی سیال فوق بحرانی.....۱۰

۱-۱۰-۱ چگالی.....۱۰

۱-۱۰-۲ ویسکوزیته (گرانروی).....۱۲

۱-۱۰-۳ نفوذ.....۱۲

۱-۱۰-۴ فراریت (فشار بخار).....۱۳

۱-۱۱ ویژگی های شیمیایی سیال فوق بحرانی.....۱۳

۱-۱۲ اثر ساختار مولکولی.....۱۴

۱-۱۳ عوامل موثر بر استخراج با سیال فوق بحرانی.....۱۴

۱-۱۳-۱ اصلاح گرها.....۱۴

۱-۱۳-۲ اندازه ذرات.....۱۵

۱-۱۳-۳ سرعت..... ۱۵
۱-۱۳-۴ جمع آوری نمونه..... ۱۵
۱-۱۴ مراحل اصلی فرآیند استخراج با CO_2 فوق بحرانی..... ۱۶
۱-۱۵ حالت های فشار و دما در فرآیندهای مختلف استخراج..... ۱۶
۱-۱۶ ترمودینامیک سیال فوق بحرانی..... ۱۷
۱-۱۷ تغییر پذیری چگالی با فشار و دما..... ۱۷
۱-۱۸ تعیین رفتار حلالیت در سیال فوق بحرانی..... ۱۸
۱-۱۸-۱ تغییر حلالیت در شرایط دما ثابت..... ۱۸
۱-۱۸-۲ تغییر حلالیت در شرایط فشار ثابت..... ۱۸
۱-۱۹ بررسی روشهای گوناگون استخراج..... ۱۹
۱-۲۰ شیوه های استخراج مرسوم..... ۱۹
۱-۲۰-۱ استخراج با تقطیر بخار آب..... ۱۹
۱-۲۰-۲ استخراج با حلال آلی..... ۲۰
۱-۲۰-۳ استخراج با حلال کمکی امواج صوتی..... ۲۱
۱-۲۰-۴ استخراج با حلال کمکی امواج ماکروویو..... ۲۲
۱-۲۰-۵ استخراج با دی اکسیدکربن فوق بحرانی..... ۲۲
۱-۲۱ مزایا و معایب استخراج فوق بحرانی..... ۲۳
۱-۲۱-۱ مزایای استخراج با CO_2 فوق بحرانی..... ۲۳
۱-۲۱-۲ معایب استخراج با CO_2 فوق بحرانی..... ۲۴
۱-۲۲ کابردهای روش استخراج فوق بحرانی در صنایع غذایی..... ۲۵
فصل دوم: انار و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی..... ۲۷
۲-۱ مقدمه..... ۲۷
۲-۲ انار در آیات و روایات..... ۲۸
۲-۳ گسترش و پراکنش انار در کشور..... ۲۸

۲-۴ صنایع تبدیلی انار..... ۲۹
۲-۵ عمده ترین موارد مصرف انار..... ۲۹
۲-۶ هسته انار..... ۳۰
۲-۷ ترکیبات اسیدهای چرب موجود در روغن هسته انار..... ۳۱
۲-۸ بررسی مواد موجود درانار..... ۳۲
۲-۹ کربوهیدرات و مواد قندی موجود در انار..... ۳۲
۲-۱۰ عناصر معدنی..... ۳۳
۲-۱۱ آنتوسیانین های موجود در انار..... ۳۳
۲-۱۲ ترکیبات آنتی اکسیدانی موجود در روغن هسته انار..... ۳۴
۲-۱۲-۱ تانن ها و فلاوونوئیدها..... ۳۴
۲-۱۳ خواص دارویی روغن دانه انار..... ۳۵
فصل سوم: مروری بر تحقیقات گذشته..... ۳۷
۳-۱ تاریخچه استفاده از سیال فوق بحرانی..... ۳۷
۳-۲ اهمیت استخراج روغن..... ۳۸
۳-۳ روش های بازیابی..... ۳۹
۳-۴ بهینه سازی فرآیند استخراج روغن های اساسی پوست تازه میوه نارنج با روش استخراج با کربن دی اکسیدفوق بحرانی..... ۳۹
۳-۵ مقایسه بازده و ترکیب های اسانس دوگونه مرزه بااستفاده از روش تقطیر واستخراج با سیال فوق بحرانی..... ۴۰
۳-۶ استخراج روغن از دانه های کانولا با استفاده از دی اکسیدکربن فوق بحرانی..... ۴۰
۳-۷ بهینه سازی استخراج سیال تحت فشار روغن پسته با استفاده از یک استخراج کننده با استفاده از طرح آماری..... ۴۱
۳-۸ استخراج عصاره های عطری و طعمی با استفاده از CO_2 فوق بحرانی..... ۴۱
۳-۸-۱ عطر یاسمن..... ۴۱

۳-۸-۲ استخراج روغن گل محمدی به وسیله سیال فوق بحرانی و مقایسه آن با روش تقطیر.....۴۲
۳-۸-۳ استخراج عطر گل نارنج با استفاده از سیال فوق بحرانی دی اکسیدکربن و مقایسه آن با روش تقطیر.....۴۲
۳-۸-۴ استخراج روغن استوقدوس با استفاده از روش سیال فوق بحرانی دی اکسیدکربن و تقطیر.....۴۲
۳-۸-۵ استخراج روغن صندل با روش سیال فوق بحرانی دی اکسیدکربن و تقطیر با بخار ۴۳
۳-۹ استخراج لانتانیدها از ماتریس جامد با استفاده از سیال فوق بحرانی دی اکسیدکربن.....۴۳
۳-۱۰ تاثیر فشار بر روی بازده روغن گونه دانه گل سرخ و لوکوات در استخراج با سیال فوق بحرانی دی اکسیدکربن.....۴۳
۳-۱۱ استخراج عصاره میوه جات با CO_2 فوق بحرانی.....۴۴
۳-۱۲ ترپن گیری روغن مرکبات با CO_2 فوق بحرانی.....۴۴
۳-۱۳ الکل گیری آب میوه جات توسط CO_2 فوق بحرانی.....۴۵
۳-۱۴ استریلیزاسیون و غیر فعال سازی آنزیم ها با CO_2 فوق بحرانی.....۴۵
۳-۱۵ استخراج عصاره های ادویه جات با CO_2 فوق بحرانی.....۴۵
۳-۱۵-۱ تخم کرفس.....۴۵
۳-۱۵-۲ فلفل قرمز.....۴۶
۳-۱۵-۳ فلفل.....۴۶
۳-۱۵-۴ سیر.....۴۶
۳-۱۵-۵ وانیلین.....۴۶
۳-۱۵-۶ هل.....۴۷
۳-۱۵-۷ دارچین.....۴۷
۳-۱۶ استخراج عصاره گیاهان دارویی با استفاده از سیال فوق بحرانی.....۴۷
۳-۱۶-۱ زعفران.....۴۸
۳-۱۶-۲ درخت چای.....۴۸
۳-۱۶-۳ گل جعفری.....۴۸

۳-۱۷ استخراج آنتی اکسیدان های طبیعی با استفاده از سیال فوق بحرانی.....۴۹
۳-۱۷-۱ استخراج توکوفرول.....۴۹
۳-۱۷-۲ استخراج فلاوونوئیدها با CO_2 فوق بحرانی.....۴۹
۳-۱۷-۳ استخراج کاروتنوئیدها با CO_2 فوق بحرانی.....۴۹
۳-۱۸ استخراج لیپیدهای حیوانی و نباتی با استفاده از سیال فوق بحرانی.....۵۰
۳-۱۸-۱ جداسازی اسید چرب آزاد روغن های نباتی.....۵۰
۳-۱۹ تصفیه و بوبری روغن های نباتی با CO_2 فوق بحرانی.....۵۰
۳-۱۹-۱ استخراج روغن آفتابگردان با CO_2 فوق بحرانی.....۵۰
۳-۱۹-۲ استخراج روغن هسته انگور با CO_2 فوق بحرانی.....۵۲
۳-۱۹-۳ روغن جوانه ذرت.....۵۲
۳-۱۹-۴ روغن زیتون.....۵۳
۳-۲۰ چربی گیری و کلسترول گیری از مواد غذایی.....۵۴
فصل چهارم: مواد و روش های آزمایش.....۵۶
۴-۱ مقدمه.....۵۶
۴-۲ مواد مورد نیاز آزمایش.....۵۶
۴-۳ روش انجام آزمایشات.....۵۷
۴-۳-۱ فرآیند استخراج با روش سوکسله: شرح فرآیند.....۵۸
۴-۳-۲ فرآیند استخراج با سیال فوق بحرانی: شرح فرآیند.....۵۹
۴-۳-۳ روش به دست آوردن ترکیب اسیدهای چرب موجود در ساختمان چربیها به وسیله
کروماتوگرافی گازی.....۶۴
۴-۴ اصول طراحی آزمایش.....۶۶
۴-۴-۱ مقدمه.....۶۶
۴-۴-۲ ضرورت طراحی آزمایش.....۶۶
۴-۴-۳ طراحی آزمایش ها.....۶۷

۴-۴-۴ آشنایی با تعاریف و اصطلاحات روش طراحی آزمایش..... ۶۸
۴-۴-۵ مراحل انجام طراحی آزمایش..... ۶۹
۴-۴-۶ بلوک بندی..... ۷۰
۴-۴-۷ طراحی آزمایش به روش فاکتوریل..... ۷۱
۴-۴-۸ روش سطح پاسخ..... ۸۰
فصل پنجم: نتایج و بحث..... ۸۲
۵-۱ مقدمه..... ۸۲
۵-۲ نتایج..... ۸۳
۵-۲-۱ میزان روغن استخراج شده..... ۸۳
۵-۲-۲ روش فاکتوریل جزئی..... ۸۴
۵-۲-۳ تاثیر فشار بر روی بازده استخراج..... ۸۷
۵-۲-۴ تاثیر دما بر روی بازده استخراج..... ۸۹
۵-۳ ترکیبات اسید چرب روغن های استخراجی..... ۹۰
فصل ششم: جمع بندی و پیشنهادات..... ۹۳
۶-۱ نتایج کلی..... ۹۳
۶-۲ پیشنهادات..... ۹۴
مراجع..... ۹۵

چکیده

با توجه به تولید سالیانه مقدار زیادی هسته انار در کارخانجات تولید آب میوه و کنسانتره در کشور ما به صورت ضایعات و وجود ترکیبات مفید برای سلامتی از نظر تغذیه ای و دارویی در آنها، مانند اسید چرب غیر اشباع (امگا۳) به کارگیری روشی برای استخراج هر چه بهتر و تمام تر این ترکیبات می تواند در صنعت غذا موثر باشد.

در این پژوهش استخراج روغن هسته انار واریته ملس فردوس با استفاده از روش سیال فوق بحرانی مورد بررسی و با روش سوکسله مورد مقایسه قرار گرفت. ازسیال فوق بحرانی دی اکسید کربن ($SC- CO_2$) تحت فشار و دماهای مختلف استفاده شد. بازده روغن به دست آمده از دانه های انار (مطابق با بیشترین بازده معادل ۴/۲۷ گرم روغن در ۱۰۰ گرم دانه خشک انار) بعد از مدت زمان یک ساعت برابر با ۴/۲۷ در صد وزنی بر پایه ماده خشک گزارش شد. در حالیکه با روش سوکسله با حلال هگزان بعد از مدت زمان ۱۲ ساعت بازده روغن به دست آمده برابر ۲۲/۶ در صدوزنی بر پایه ماده خشک گزارش شد. آن سوی دیگر استفاده از سیال فوق بحرانی با متغیرهای مختلف فشار و دما بازده استخراج روغن یکسانی نشان نداد. ترکیب درصد اسید چرب روغن به دست آمده از روش کروماتوگرافی گازی تعیین شد. محتوی ترکیبات اسید چرب در استخراج روغن هسته انار اساسا شامل C_{16} ، C_{18} ، C_{20} ، C_{22} و C_{24} می باشد. اسید چرب پیونیسیک ($C_{18:3}$) و اسید چرب لینولئیک ($C_{18:2}$) به عنوان اسید چرب اصلی روغن هسته انار که جمعا ۷۳ در صد آن را تشکیل می دهند. به غیر از آنها اسیدهای چرب بلند زنجیر با ۲۰، ۲۲ و ۲۴ کربن به صورت اشباع گاهاً با یک پیوند غیر اشباع در مقادیر جزئی در نمونه ها پیدا شد. ترکیبات اسید چرب اشباع شده واشباع نشده روغن های استخراج شده تحت شرایط مختلف فشار و دما با استفاده از سیال فوق بحرانی تفاوت بود. همچنین کل توکوفرول به دست آمده که به عنوان ویتامین E شناخته شده است با استفاده از روش سیال فوق بحرانی ۱۴ در صد بیشتر از روش سوکسله بود .

کلمات کلیدی: روغن دانه انار. ترکیبات اسیدچرب. اسید پیونیسیک. سیال فوق بحرانی دی اکسید کربن

فصل اول

استخراج با سیال فوق بحرانی

۱-۱ مقدمه

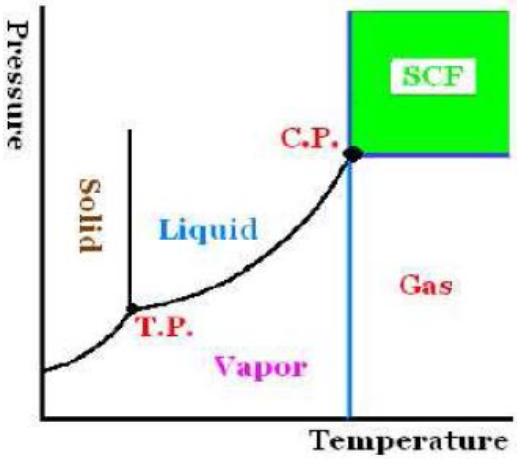
استخراج با حلال یکی از قدیمی ترین روش های جداسازی بوده و بدون شک تاریخ استفاده از آن به قبل از میلاد مسیح بر می گردد [۱]. علم استخراج با حلال در مدت زمان طولانی، توسعه یافته است و بیشترین پیشرفت در مورد حلال ها و سیال های مورد استفاده در فرآیندهای استخراج بوده است. روش های استخراجی نظیر فراصوتی سوکسله، استخراج با فاز جامد و استخراج مایع که مدت ها پیش ابداع شده اند امروزه نیز به همان صورت قبلی جهت تهیه نمونه به کار می روند. روشهای استخراج باحلالهای مایع نظیر سوکسله دارای محدودیت های مختلفی همچون آلودگی محیط زیست به دلیل وجود حلالهای دورریز ، بازگیری ناقص نمونه ها ، وقت گیر بودن فرآیند ، مصرف زیاد حلال و ... هستند.

بدین ترتیب محققان و صنعتگران به فکر ابداع روش جدید و بهتر استخراجی افتادند که علاوه بر اینکه معایب فوق را نداشته باشد بلکه دارای مزایای چندی نیز باشند. یکی از این روش ها استخراج با سیال فوق بحرانی است که مزیت های بسیاری دارد. از مهمترین آنها می توان به کاهش زمان استخراج، انجام عمل استخراج در دمای پایین، خلوص بالا و عدم آلودگی محیط زیست اشاره کرد. در فرایند استخراج با سیال فوق بحرانی بر خلاف عملیات استخراج مایع- مایع، بازیابی حلال با انبساط ناگهانی انجام می شود و برای بازیابی حلال نیازی به عملیات تقطیر نیست، این موضوع باعث کاهش مصرف انرژی می شود. دراین روش جداسازی، از یک گاز متراکم در حالت فوق بحرانی -یعنی سیالی تحت شرایط دما و فشاری بالاتر از مقادیر

بحرانی به عنوان حلال استفاده می شود [۲]. مثال هایی از استخراج با سیال فوق بحرانی می توان به استخراج مواد معطر و اسانس از گیاهان دارویی طبیعی، روغن گیری از دانه های مختلف روغنی، استخراج عصاره میوه جات (پوست، ریشه ها و گلها)، ادویه جات، استخراج لیپیدهای حیوانی و گیاهی و همبن طور استخراج ویتامین ها و آنتی اکسیدان های طبیعی اشاره کرد. هدف ما در این پژوهش روغن گیری از دانه انار به وسیله دستگاه سیال فوق بحرانی و روش سوکسله خواهد بود. درصد روغن دانه انار ، اول به وسیله دستگاه سوکسله و سپس با استفاده از روش سیال فوق بحرانی تعیین شد و ترکیبات موجود در روغن گرفته شده(مخصوصا اسیدهای چرب) با دستگاه کروماتوگرافی گازی تعیین شد.

۲-۱ تعریف سیال فوق بحرانی

هر ماده ای که در دما و فشاری بالاتر از دما و فشار بحرانی اش قرار گیرد، سیال فوق بحرانی گویند. گازها هنگامی که بیش از حد فشار بحرانی فشرده شوند دارای افزایش قابلیت حل کنندگی در یک محدوده حرارت بحرانی می گردند و به حالت مایع در می آیند. چنین مایعاتی را مایعات فوق بحرانی یا سیال فوق بحرانی می گویند. شکل(۱-۱) نمودار ساده ای است که نقطه بحرانی و ناحیه فوق بحرانی را نشان می دهد. یک سیال فوق بحرانی خصوصیات یک گاز و مایع را داراست. آنچه باعث شده تا سیال فوق بحرانی برای استخراج مورد استفاده و توجه قرار گیرد خصوصیات فیزیکی آن است. در شرایط پایین تر از نقطه بحرانی تعادلات بخار- مایع به صورتی است که بخار از سطح جدایش دو فاز و مایع در پایین سطح قرار می گیرند. با افزایش دما و فشار به تدریج دانسیته مایع کاهش یافته و دانسیته ی گاز زیاد می شود.در نقطه بحرانی دانسیته ی دو فاز با یکدیگر برابر می شود و تشخیص سطح جدایش دو فاز غیر ممکن است. برخلاف مایعات، در شرایط فوق بحرانی تغییر ناچیزی در دما یا فشار و یا هر دو تغییرات شدیدی در خواص فیزیکی به ویژه دانسیته سیال ایجاد می کند. این خاصیت در استخراج علاوه بر انتخاب پذیری زیاد در حل کردن یک ترکیب از مخلوط، باعث می گردد که بازیابی مواد استخراجی با انبساط ناگهانی حلال فوق بحرانی انجام گیرد [۱].



شکل۱- ۱ نمودار مراحل یک ماده خالص و حالت ترمودینامیکی یک حلال[۱]

۱-۳ خصوصیات سیال فوق بحرانی و مقایسه آن با گاز و مایع

سیالات فوق بحرانی از نظر انحلال پذیری مانند مایعات و از نظر خواص انتقالی و نفوذ مانند گازها رفتار می کنند، در نتیجه سیال فوق بحرانی به راحتی درجامدات متخلخل یا لیفی نفوذ می کند [۳]. از مزایای عمده سیالات فوق بحرانی انحلال گزینشی و جداسازی کامل حلال از حل شونده، و از معایب مهم این روش، فشار بالای مورد نیاز در فرایند است. برای فرآیند های استخراج حالت مایع سازگاری بیشتری دارد. چگالی یک سیال فوق بحرانی نزدیکتر به مایع و ویسکوزیته آن در مقایسه با گاز پایین تر است. چگالی بالای سیال فوق بحرانی سبب افزایش نفوذ نسبت به حلال مایع می گردد. بنابراین قدرت حل کنندگی بالاتر رفته و همین امر سبب افزایش قابلیت استفاده از سیال فوق بحرانی به عنوان یک حلال در فرآیندهای استخراج مورد استفاده قرار می گیرد . جدول ۱-۱ زیر خواص گاز و مایع را با سیال فوق بحرانی بهتر نشان می دهد.

جدول۱- ۱ مقایسه خواص گاز و مایع با سیال فوق بحرانی[1].

حالت	ρ (Kg/m^3)	μ(cp)	D (mm^2/s)
گاز	۱	۰/۰۱	۱-۱۰
سیال فوق بحرانی	۱۰۰-۸۰۰	۰/۰۵ – ۰/۱	۰/۰۱ -۰/۱
مایع	۱۰۰۰	۰/۵ -۱	۰/۰۰۱

۱-٤ سیالات استفاده شده در استخراج با سیال فوق بحرانی

تعدادی از حلالها که در استخراج با سیال فوق بحرانی مورد استفاده قرار می گیرند همراه با خصوصیات فیزیکی آنها(نقطه جوش، فشاربحرانی، دمای بحرانی و چگالی) در جدول (۱-۲) آورده شده است .

جدول۱- ۲ پارامترهای بحرانی حلال های مورد استفاده در SCF[۱].

سیال	نقطه جوش(°C)	فشار بحرانی(bar)	دمای بحرانی(°C)	چگالی(g/cm^3)
دی اکسید کربن	-۷۸/۵	۷۳/۸	۳۱/۱	۰/۴۶۸
اتان	-۸۸/۵	۴۸/۸	۳۲/۲	۰/۲۰۳
اتیلن	-۱۰۳/۷	۵۰/۴	۹/۳	۰/۲
پروپان	-۴۴/۵	۴۲/۵	۹۶/۷	۰/۲۲
پروپیلن	-۴۷/۷	۴۶/۲	۹۱/۹	۰/۲۳
متان	-۸۲/۵۵	۴۵/۹۶	-۸۲/۷	۰/۱۶۲
متانول	۶۴/۷	۸۰/۹	۲۳۹/۵۵	۰/۲۷۲
آمونیاک	-۴/۳۳	۱۱۳	۱۳۲/۰۵	۰/۲۳۵
آب	۱۰۰	۲۲۲	۳۷۴/۱۵	۰/۳۲۲

۱-۵ خصوصیات یک سیال ایده آل

خصوصیات یک سیال ایده آل را می توان به صورت زیر بیان کرد:

۱- دما و فشار فوق بحرانی پایینی داشته باشد.
۲- از نظر سلامتی برای انسان خطرناک نباشد، یعنی آتشگیر و سمی نباشد.
۳- از نظر شیمیایی بی اثر باشد و درجه خلوص آن بالا بوده و ارزان باشد.

تاکنون در بین تمام گازهای موجود با ویژگی های مطلوب و قابلیت دسترسی به حرارت بحرانی، گاز CO_2 به عنوان یک حلال ایده آل شناخته شده است [۲].

۱-٦ انتخاب حلال و مشخصات آن در استخراج با سیال فوق بحرانی

مهمترین مسئله در طراحی یک فرایند استخراج فوق بحرانی، انتخاب حلال می باشد. با انتخاب حلال مناسب هزینه های عملیاتی کاهش یافته و خلوص محصولات افزایش می یابد. حلال مصرفی باید ارزان و غیر سمی بوده و قدرت حلالیت بالایی داشته باشد. با توجه به تجربیات به دست آمده، در طراحی یک فرایند فوق بحرانی، معمولا اولین انتخاب حلال دی اکسید کربن CO_2 است. چند دلیل عمده در انتخاب CO_2 به شرح زیر است [۴] :

1- ارزان قیمت و قابل دسترس بودن

۲- مناسب و بی اثر بودن از نظر شیمیایی جهت استفاده در فرایندهای غذایی و دارویی

۳- شرایط بحرانی مناسب

۴- غیر سمی بودن،غیر اشتعال بودن

۵- بی بو و دوستدار طبیعت

پس می توان نتیجه گرفت بهترین حلال برای SFE در استخراج ترکیبات طبیعی (غذاها و داروها) CO_2 است زیرا یک ترکیب خنثی، ارزان، دردسترس، بی مزه، دوستدارطبیعت است. همچنین در فرآیند SFE با CO_2، حلال در ماده استخراج شده باقی نمی ماند. زیرا که این ماده در شرایط طبیعی به صورت گاز می باشد. علاوه بر این، دمای بحرانی آن $۳۱/۱^{\circ}C$ است که برای مواد حساس به حرارت شرایط ایده آلی را به وجود می آورد و بخاطر گرمای نهان پایین آن، انرژی کمی برای جداسازی آن از ماده استخراجی لازم است. نکته دیگر آنکه، انرژی مورد نیاز برای بدست آوردن حالت فوق بحرانی CO_2 اغلب کمتر از انرژی مورد نیاز برای تقطیر حلالهای آلی تجارتی است[۵].

۱-۷ حلالیت برخی از ترکیبات گیاهی در دی اکسید کربن فوق بحرانی

در کل قابلیت استخراج ترکیبات با CO_2 فوق بحرانی بستگی به وجود گروههای عاملی ویژه در این ترکیبات، وزن مولکولی و قطبیت آنها دارد. برای مثال هیدروکربن ها ودیگر ترکیبات آلی با قطبیت نسبتاً پایین مثل استرها، اترها، آلدئیدها، لاکتون ها، کتون ها و اپوکسیدها، بنزآلدئید، استات و گلیسرول در CO_2 فوق بحرانی با فشار کمتر (۱۰۰-۷۵ بار) قابل استخراج هستند در حالی که ترکیبات با قطبیت بالا نظیر آنهایی که یک گروه کربوکسیلیک و سه گروه هیدروکسیل و یا بشتر دارند به ندرت در آن محلول هستند.

برای استخراج دسته خاصی از محصولات از یک حلال کمکی کمک می گیرند که موجب افزایش قطبیت CO_2 فوق بحرانی می گردد. اتانول، اتیل استات و آب به ترین حلالهای کمکی برای استخراج ترکیبات غذایی هستند. CO_2 تجارتی مورد نیاز برای فرآیند را تقریبا می توان از سیستم های محیط زیستی به دست آورد. به عنوان مثال می توان از محصول جانبی صنایع تخمیر یا صنعت کود حیوانی، در استخراج استفاده کرد. بنابراین، استفاده از این CO_2 میزان CO_2 موجود در جو را افزایش نخواهد داد جدول ۱-۳ طبقه بندی ترکیبات طبیعی را به جهت حلالیت در CO_2 فوق بحرانی را نشان می دهد.

فشار و دما دو پارامتر اصلی برای حصول شرایط فوق بحرانی است. در زیر نقطه انجماد CO_2 (یخ خشک) وقتی انرژی حرارتی مولکول ها بر انرژی شبکه یخ فایق آید ذوب صورت می گیرد. حالت مایع به وسیله نیروهای بین مولکولی جذب ضعیف حفظ می گردد. تشکیل مرحله فوق بحرانی در بالای حرارت بحرانی (T_c=۳۱/۰۵°C) می تواند به عنوان فرآیندی مناسب هنگامی که انرژی حرارتی مولکول ها برتمام اثرات متقابل در مرحله مایع فائق آید، مورد توجه قرار گیرد و مثل یک گاز، حالت SCF حجم موجود را در یک مرحله اشغال می نماید. در این شرایط تحت هیچ شرایطی گاز متراکم تر نمی شود و وقتی که فشار بحرانی زیاد شود می توان با سرد کردن آن را از حالت SCF به طرف حالت مایع هدایت کرد. باید خاطر نشان ساخت که هیچ گونه حد و مرزی خطی برای مرحله SCF وجود ندارد و لذا هیچ گونه تغییرات سریعی در ویژگیهای فیزیکی در این ناحیه رخ نمی دهد. اگر یک مخلوط گاز- مایع در یک حجم ثابت دما داده شود، به طوری که مرحله گاز افزایش پیدا کند تا نقطه بحرانی برابر پیدا کنند در این نقطه پدیده تشعشع نور ایجاد شده که به" تابش بحرانی " معروف است [۴].

جدول ۱-۳ حلالیت برخی ترکیبات طبیعی در CO_2 فوق بحرانی[۱]

حلالیت	قطبیت	جرم مولکولی	ترکیبات
حلالیت زیاد	صفر-کم	< ۲۵۰	منوترپن ها، سسکوئی ترپن ها مثل تیول ها، پرازین ها، تیازل ها، اسید استیک، استات ها، بنزالدئید هگزان ترپن ها و سسکوئی ترپن های جانشین شده.
حلالیت متوسط	متوسط	< ۴۰۰	آب، اولئیک اسید، گلیسیرین، دکانول و لیپیدهای اشباع شده تاC_{12}، قندها، پروتئین ها، تانن ها، موم ها، نمک های معدنی.